

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05076738 A**

(43) Date of publication of application: **30.03.93**

(51) Int. Cl.

B01D 71/02
B23K 26/00
C01B 3/56

(21) Application number: **03245430**

(22) Date of filing: **25.09.91**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

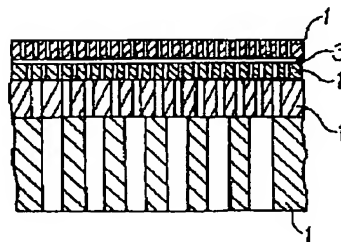
(72) Inventor:
USHIFUSA YOSHINORI
SAKAI MASAYASU
TSUKAMOTO EHIKO
YUZAKI YOSHIHIRO
SUEDA MINORU
YOSHIDA YASUYUKI
KAJIWARA TETSUO
ISHIBASHI YASUHIRO
IIFUSHI JUNICHI

(54) HYDROGEN GAS SEPARATION MEMBRANE

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a hydrogen separation membrane little in hydrogen separation resistance by laminating a thin film containing Pd on a surface of a metallic porous supporting body drilled by the laser method or the etching method.

CONSTITUTION: The thin film 3 containing Pd is laminated on the surface of the metallic porous supporting body 1 drilled by the laser method or the etching method. In a result, the hydrogen separation membrane little in hydrogen separation resistance is produced. And a barrier layer (for example TiN layer) to prevent mutual diffusion is intervened between the metallic porous supporting body and the Pd thin film. In a result, deterioration of the hydrogen separation membrane is prevented.



COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-76738

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/02	5 0 0	8822-4D		
B 2 3 K 26/00	3 3 0	7920-4E		
C 0 1 B 3/56		A 9041-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

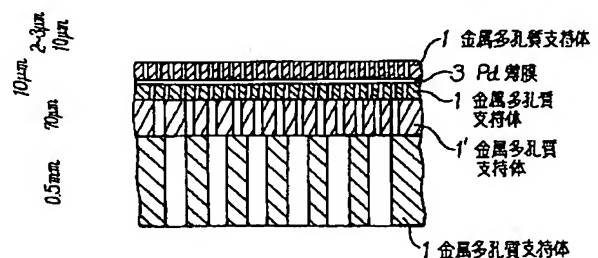
(21)出願番号	特願平3-245430	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月25日	(72)発明者	牛房 義則 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島製作所内
		(72)発明者	坂井 正康 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	塚本 顕彦 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素ガス分離膜

(57)【要約】

【目的】 混合ガス中の水素ガスを分離するための水素ガス分離膜に関する。

【構成】 レーザ法又はエッチングにより孔あけ加工した金属多孔質支持体の表面に、Pdを含有する薄膜を重ね合せてなる水素ガス分離膜。金属多孔質支持体とPd薄膜との間に相互拡散を防止するバリア層を介在させることを好ましい態様とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザ法又はエッチングにより孔あけ加工した金属多孔質支持体の表面に、Pdを含有する薄膜を重ね合わせてなることを特徴とする水素ガス分離膜。

【請求項2】 金属多孔質支持体とPdを含有する薄膜との間に薄層のバリア層を介在させてなることを特徴とする請求項1記載の水素ガス分離膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は混合ガス中の水素ガスを分離するための水素ガス分離膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 省エネルギー型分離技術として、近年、膜を用いた気体の分離法が注目されている。膜を用いる水素を分離する方法はPdを含有する膜（Pd膜と略す）又は特殊なガス分離膜により水素を含有する混合気体から水素を分離する方法であり、従来次の如き方法が採用されている。

【0003】（1）図12に示すように、数 μm ～数十 μm の金属繊維を圧延焼結した金属多孔質支持体上にメッキ法等の湿式法によりPdを含有する薄膜を形成させて水素ガス分離膜として使用する方法。

【0004】（2）又、上記の方法と比較し余り実用的ではないが、ガラス、セラミックス等の無機質材料からなる多孔質支持体にPd膜を含有する薄膜を形成させて水素ガス分離膜として使用する方法（特開昭62-121616号公報）。

【0005】（3）更に、ガス分子の平均自由行程より小さな細孔をもつ多孔質のガス分離膜による分離法、即ちクヌーセン拡散法などもある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】（1）図12に示すような金属多孔質支持体を使用する方法には次の問題がある。

① 支持体の細孔を均一な大きさと、かつ所望の開孔率で形成せしめることが製造技術上難しく、通常、支持体の細孔は大きいものから小さいものまで広範囲な細孔が存在する。

② この支持体上にメッキ法でPd膜を成膜する際、Pd金属の細孔内部への侵入、更に細孔を閉塞するには最も大きな細孔に律則されるため、必然的にPd膜が厚くなる。

③ その結果、水素透過性能が低下し、高性能な水素ガス分離膜が得られない。

④ 図12に示すように、その細孔は板厚方向に対し、直線的でなく複雑な経路で形成されるため、圧損が大きく水素の透過抵抗が大きくなる。

【0007】（2）無機多孔質支持体にPd膜を成膜させる方法は上記問題の他に強度的に脆弱なため破損し易く、更に他部材との接合（溶接など）が難しいという問

題がある。

【0008】（3）クヌーセン拡散による分離法は、一般には分離膜として有機高分子膜が採用されるが、耐熱性、耐薬品性等耐久性に劣るという不具合と高濃度の水素ガスが得られ難いという問題がある。

【0009】 本発明は上記技術水準に鑑み、従来技術における上述の問題点を解決しうる高機能水素分離膜を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は

（1）レーザ法又はエッチングにより孔あけ加工した金属多孔質支持体の表面に、Pdを含有する薄膜を重ね合わせてなることを特徴とする水素ガス分離膜。

【0011】（2）金属多孔質支持体をPdを含有する薄膜との間に薄層のバリア層を介在させてなることを特徴とする上記1記載の水素ガス分離膜。である。

【0012】 すなわち、本発明は金属多孔質支持体として、従来の金属繊維・圧延焼結材にかわり、レーザ又はエッチングにより穿孔し細孔を設けた支持体を使用することとし、Pd膜の成膜法をメッキ法等の湿式法ではなく、圧延等の手段で薄くしたPd膜を上記支持体に貼り合わせて水素ガス分離膜として使用するようにしたもので、更に好ましくはPd膜と支持体との間に薄層のバリア層（セラミック、金属酸化物）を介在させたものである。

【0013】

【作用】（1）レーザ又はエッチングにて製造した金属多孔質支持体は均一な大きさとしかも板厚方向にはほぼ直線的な細孔が形成される。また、孔径或いは開孔率も自由に換えられ開孔率の大きな金属多孔質支持体が製造できる。

【0014】（2）開孔率が大きくしかも板厚方向にはほぼ直線的な細孔が得られることから水素透過抵抗の小さな金属多孔質支持体を得ることができる。

【0015】（3）Pd膜の成膜法を従来のめっき法に変わり貼り合わせ方式にしたことにより、めっき時に問題となる細孔内部へのPd金属の侵入防止が計れる。

【0016】（4）更に、Pd膜と金属多孔質支持体との間に薄層のバリア層を介在させることにより、Pdの支持体金属への拡散が防止され、Pd膜の劣化を防止することが可能となる。

【0017】

【実施例】

（実施例1） 供試材として18-8ステンレス鋼（JIS規格：SUS304）の薄板（70mm×70×1mm）を使用し、この薄板の表面に微細なスポットに集光でき、金属材料に対する反射率の小さなYAGレーザを細孔径：10 μm 、細孔面積率が20%となるように出力などを調整、照射し金属多孔質支持体を製作し、細孔径の大きさ、面積率（薄板の全表面積に対する貫通孔表面

積の割合)を調べた。

【0018】すなわち、走査型電子顕微鏡で薄板表面を無作為に30箇所写真撮影(撮影倍率:400倍)し、その写真を画像解析装置で処理することにより算出し、その結果、図1に示すように、全ての細孔2が貫通孔となっており、平均細孔径が $10.4\mu\text{m}$ (標準偏差 σ :0.94)、細孔面積率が23%の多孔質支持体1が得られた。

【0019】上記レーザ法で製作した多孔質支持体1の通気抵抗を計測した。測定は常温にて空気を流し単位板厚当たりの圧力降下を評価する方法で行った。なお、比較のため従来方法、即ち、金属繊維不織布をベースに圧延焼結し製作した板厚が1mm、平均細孔径が $10.5\mu\text{m}$ 、開口率が25%の金属繊維・圧延焼結材についても同様な計測を行った。

【0020】その結果を図2に示すが、従来法のものと比較して約1/2程度に通気抵抗が減少しており、本発明法の有効性が確認される。

【0021】上記の本発明で使用する金属多孔質支持体1と $10\mu\text{m}$ 厚さのPd薄膜3とを重ね合せた。Pd膜3の固定方法は種々考えられるが、ここでは図3に示す方法で水素ガス分離膜を試作した。すなわち、上記の金属多孔質支持体1にPd薄膜3を重ね、更に、このPd薄膜3を固定する支持用リング4を重ね合わせ、この合わせ部からのガスの漏洩を防止するため、銀ロー5で周囲を溶接して水素ガス分離膜とした。

【0022】この水素ガス分離膜の水素透過性能を調べるため、水素透過試験を行った。試験用の水素ガス分離膜は図3によって説明したようにして製作したものを図4のパイプに成形し試験に供した。図4中、1は金属多孔質支持体、3はPd薄膜、4は支持用リング、5は銀ロー溶接部を示す。

【0023】水素透過試験は図5の試験装置で行った。即ち、水素ガス分離膜AをOリングBでステンレス鋼製外管Cに固定し、その外側を電気炉で加熱するようにして行った。温度はサーモカップルDを使用し、内管の中心部で測定した。

【0024】供給孔Eから $\text{H}_2/\text{N}_2=1$ (モル)の混合ガスを連続的に供給し、排出孔Fからブリードガスを排出し、下部の取り出し孔Gから水素を得る方式とした。なお、Hはキャリアガス供給口である。

【0025】混合ガスの圧力を $3\text{kg}/\text{cm}^2$ G、流量を $20\text{Nl}/\text{min}$ で、温度 500°C で試験した結果、99.99%以上の純粋な水素 $1.4\text{Nl}/\text{min}$ を得ることができ、従来の約1.3倍の性能が得られることを確認した。

【0026】なお、図6、図7にPd薄膜の他のシール方法を示す。図6はその断面図、図7はその外観図である。その方法を図6によって説明する。まず圧延等にて均一厚みでしかも $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚まで薄膜化したPdを含

む金属、すなわちPd薄膜3に、外周部をプレス加工等でビード状3'に成形する。金属多孔質支持体1は18-8ステンレス鋼(SUS304材)の薄板表面に、微細なスポットに集光でき、金属材料に対する反射率の小さいYAGレーザを細孔径($10\mu\text{m}$ 径程度)となるよう出力調整、照射し細孔2を加工してある。

【0027】上記Pd薄膜3をこの金属多孔質支持体1に貼り合わせ、ガスもれを防止するため端部外周を溶接(ろう付等)5する。

10 【0028】その後、YAGレーザで細孔加工した比較的板厚の厚いカバー(SUS304材)1'に、前記金属多孔質支持体1の細孔2とカバー1'の細孔2'とが合致するよう貼り合わせたのち、端部外周を溶接5し、ガスもれを防止するとともに両者を固定する。

【0029】さらにPd薄膜3の上面側に、同様に細孔2が加工されたSUS304材のカバー1''を貼り合せ、前記のカバー1'と溶接加工5する。図6において原料ガスGは図示のようにPd薄膜3側から供給され、下方のカバー1'の細孔2'より水素 H_2 が透過される。

【0030】このように構成された水素分離膜は図7のような外観となり、細孔2のある部分がガス供給部となる。このような外観の水素分離膜を分離装置構成に依じて円筒化したり、箱形あるいは平板形に加工して使用する。

【0031】(実施例2)供試材として18-8ステンレス鋼(JIS規格:SUS304)の薄板($10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.01\text{mm}$)を用い、エッチング法による孔明け試験を下記手順にて実施した。

30 【0032】(1)供試材表面に、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 厚さの紫外線硬化型のレジストを塗布し、乾燥後にあらかじめ所定のパターンを形成させたフィルムを貼付けた。

【0033】(2)このフィルム上から紫外光を照射し、レジストを硬化させた後、水洗し、フィルム及び非硬化部のレジストを除去した。

【0034】(3)この後、塩化第2鉄溶液を用いて非硬化部をエッチングし、孔明け処理を行った。なお、塩化第2鉄溶液の温度は約 50°C 、エッチング時間は約2分とした。

40 【0035】この結果、孔ピッチ: $80\mu\text{m}$ 、孔径: $60\mu\text{m}$ 、開孔率:50%の微細孔の加工ができることを確認した。

【0036】(実施例3)以下、図8、図9及び図10によって、本発明の一実施例を説明する。図8はこゝで使用する多孔質金属支持体1の平面図を、図9はその断面図を示し、図10は水素ガス分離膜の構成の断面図である。

50 【0037】金属材料としては18-8ステンレス鋼(SUS304)薄板を使用した。この薄板(板厚1mm)の表面に微細なスポットに集光でき、金属材料に対

する反射率の小さなYAGレーザを細孔径 $10\mu\text{m}$ 、細孔面積率が40%となるように出力調整、照射し、金属多孔質支持体1を製作し、その細孔2の径の大きさ、面積率を調べた。

【0038】すなわち、走査型電子顕微鏡で薄板表面を400倍拡大し、その写真を画像解析装置で処理して調査した。その結果全てが貫通孔となっており、平均細孔径が $10.4\mu\text{m}$ 、細孔面積率41%の多孔質支持体1が得られていた。

【0039】板厚1mmに約 $10\mu\text{m}$ 径の細孔が得られたことから、次の手段で水素ガス分離膜の製作を行った。

【0040】(1)板厚 $10\mu\text{m}$ のSUS304材を100枚重ねて同時に $10\mu\text{m}$ 径の細孔をレーザ加工し、金属多孔質支持体1を製作した。

【0041】(2)板厚 $70\mu\text{m}$ のSUS304材を14枚重ねて同時に $15\mu\text{m}$ 径の細孔をレーザ加工し、金属多孔質支持体1'を製作した。

【0042】(3)板厚0.5mmのSUS304材を2枚重ねて $30\mu\text{m}$ 径の細孔をレーザ加工し、金属多孔質支持体1''を製作した。

【0043】(4)上記で得られた種々板厚、細孔径の金属多孔質支持体を図10に示すように、Pd薄膜3をはさみこむように貼り合わせた。Pd薄膜3は圧延加工で得られた $2\sim 3\mu\text{m}$ の均一厚みを有するものであり、これを金属多孔体1で両面からはさみこんで貼り合わせる。その後一方に順次多層状に貼り合わせてゆく方式である。

【0044】Pd薄膜3の両面に金属多孔質支持体1を設けた理由は、原料ガス供給側に配される触媒が直接Pd薄膜3に接し、Pd薄膜3が損傷するのを防止するものであるが、上記のようにすることにより水素分離性能が低下することはない。

【0045】さらにPd薄膜3は圧延加工した均一厚みの $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚のPd含有材を用いているので、従来のメッキ法の $1/5\sim 1/10$ 厚みとなり、その分だけでも水素透過性能が向上する。

【0046】また、金属多孔質支持体も板厚方向に直線的細孔となっているので原料ガスの流入がスムーズ、かつ分離水素の透過もスムーズとなり、従来より $1/3\sim 1/5$ 倍の透過抵抗となった。

【0047】細孔径および細孔面積率は自由に調整加工できるので目的に応じた膜が製作できる。特にエッチング方法による穿孔は、孔径が板厚に律則されるため、微細孔を得るためには、微小板厚の薄板が必要であり、これはPd薄膜の支持体としては強度的に不十分となる。このため上記のようにした多層支持体は支持体の強度アップに有効である。

【0048】(実施例4)金属多孔質支持体に、Pd薄膜を貼り合せた、水素ガス分離膜の高温条件下での耐久性、すなわち、長期間使用した場合にステンレス鋼母材

とPdの拡散合金化による性能低下が懸念されるため、この相互拡散防止を計る目的で、図11に示すように、バリア層6をステンレス鋼よりなる金属多孔質支持体1とPd薄膜3との間に介在させた水素ガス分離膜を作製した。

【0049】すなわち、バリア層6として、TiNを選定し、熱CVD法により約 $2\mu\text{m}$ の厚さで金属多孔質支持体($20\text{mm}\times 50\text{mm}\times 1\text{mm}$ 、平均孔径： $10\mu\text{m}$ 、細孔面積率：20%)1上に成膜させ、その後 $10\mu\text{m}$ 厚さのPd薄膜3を貼り合せたものを作製し、長期間使用による性能評価を実施した。なお、比較のためバリア層を実施しないものについても、長期間使用による性能評価を行った。

【0050】この性能評価は既に述べた図5の装置で、混合ガスの圧力： $3\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、流量： $20\text{Nl}/\text{min}$ 、温度： 500°C で実施したが、バリア層を介在させたものは1500時間運転後においても性能低下は殆どないが、バリア層を実施しないものでは水素透過量が約 $1/2$ に低下することが判明した。なお、バリア層はTiNに限らず、他のセラミックや金属酸化物でもよい。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば次の効果が奏される。

(1)金属多孔質支持体およびこれの支持カバーに設けてある細孔は板厚方向にほぼ直線であり、水素分離抵抗が小さくなる。

(2)Pd薄膜にビードを設けると、熱膨張、変形にビードが対処するのでPd薄膜の損傷が防止できる。

(3)Pd薄膜へのガス供給側に保護カバーを設けてあるので、ガス圧力や触媒接触等によるPd薄膜の損傷防止ができる。

(4)完全シール体となっているため種々形状へ変形加工できる。

(5)Pd薄膜が従来メッキ法より $1/5\sim 1/10$ と薄く、均一にできるので水素透過率が向上し、高純度な水素が得られる。

(6)Pd薄膜と金属多孔質支持体の間にバリア層を設けているので、水素ガス分離膜の劣化を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用する金属多孔質支持体及びそれに重ね合せたPd膜の状態を示す説明図

【図2】本発明で使用する金属多孔質支持体と従来の金属組織不織布を圧延焼結した支持体の通気抵抗の比較図

【図3】金属多孔質支持体とPd薄膜の重ね合せの一方の図

【図4】図3で得られた水素ガス分離膜の水素透過性を調べるために製作した水素ガス分離膜の説明図

【図5】図4の水素ガス分離膜の水素透過性を調べるための試験装置の説明図

【図6】金属多孔質支持体とPd薄膜の重ね合せの他の

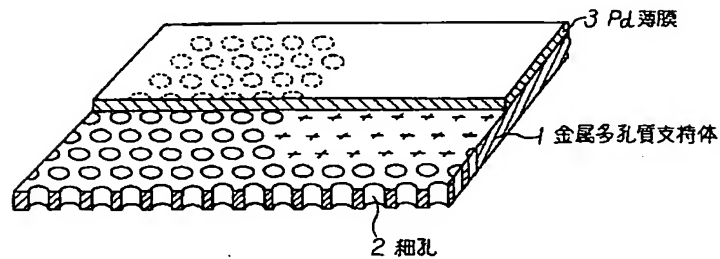
方法の説明のための断面図

【図7】図6の外観図

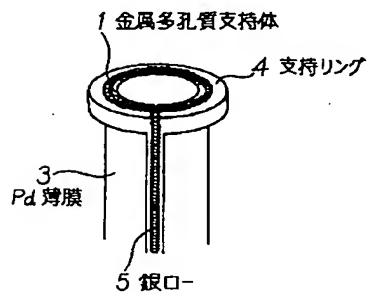
【図8】本発明の一実施例で使用する金属多孔質支持体の平面図

【図9】図8の断面図

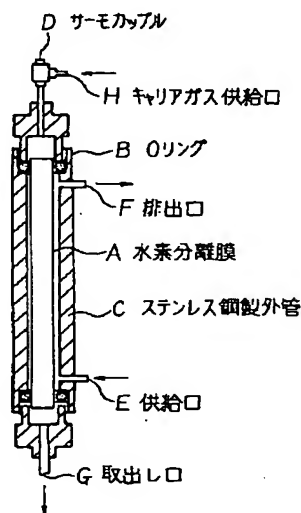
【図1】



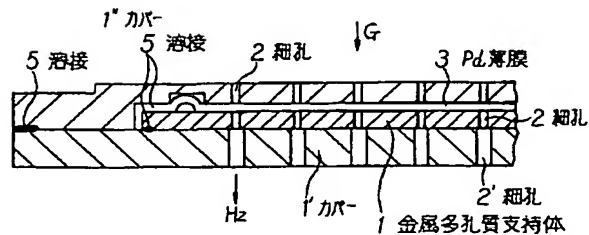
【図4】



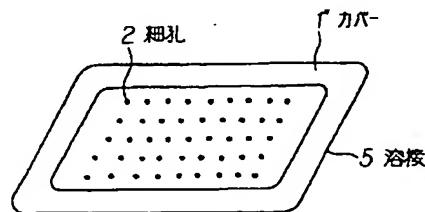
【図5】



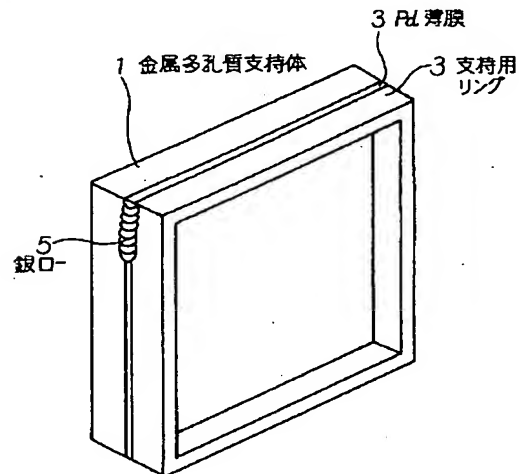
【図6】



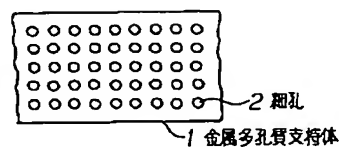
【図7】



【図3】



【図8】

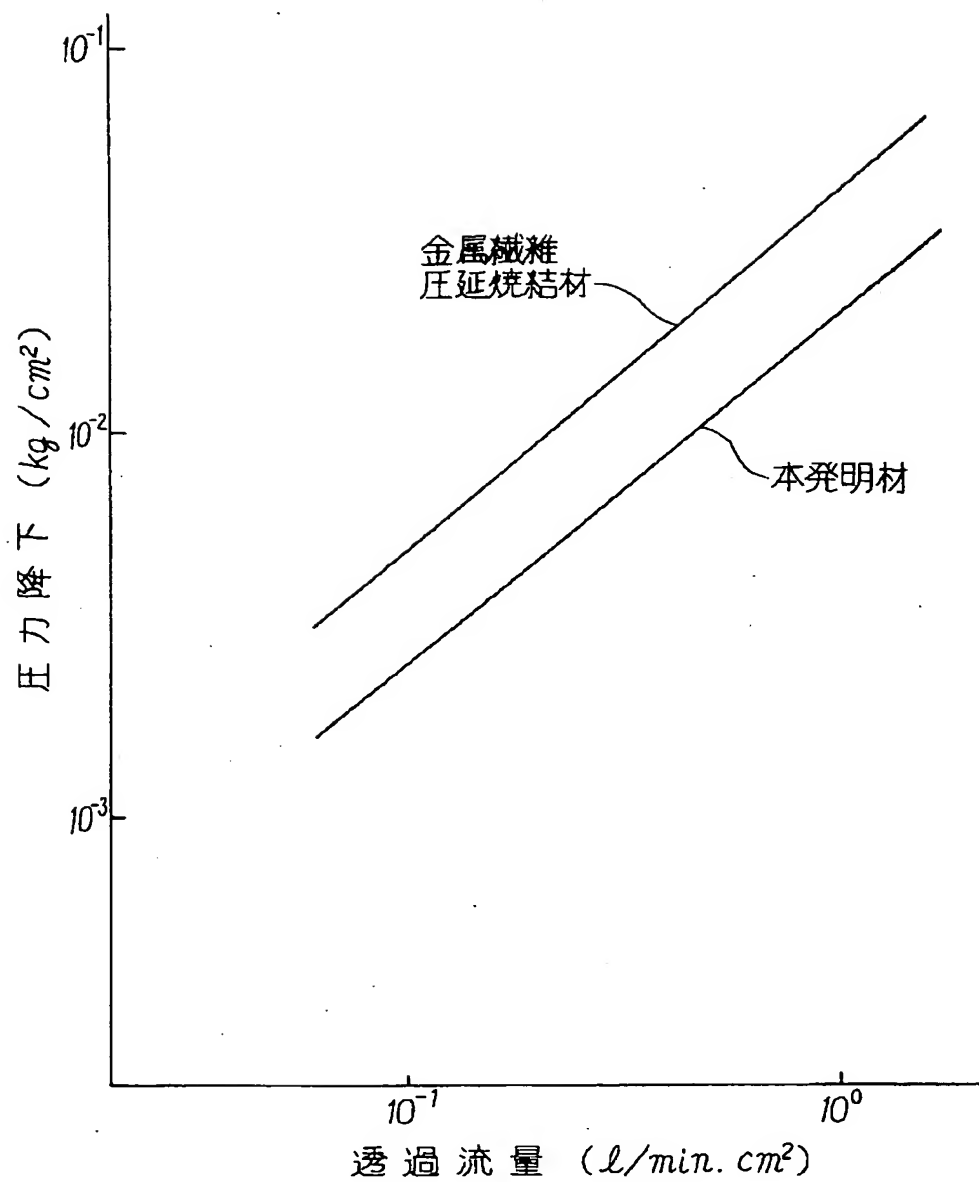


* 【図10】本発明の一実施例の水素ガス分離膜の構成の断面図

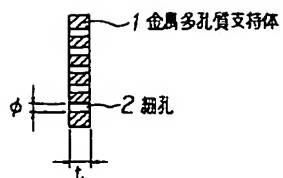
【図11】バリア層を介させた本発明の一実施例の水素ガス分離膜の構成の断面図

* 【図12】従来の水素ガス分離膜の欠点の説明図

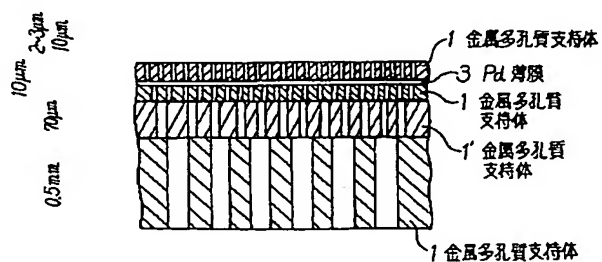
【圖2】



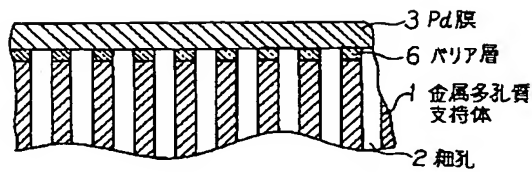
【圖9】



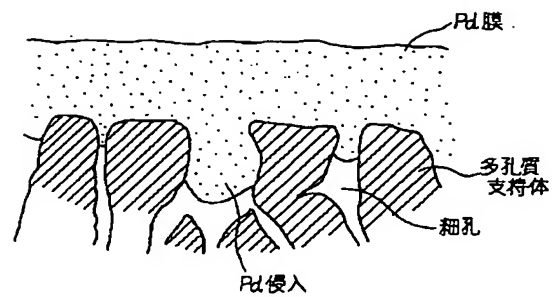
【圖10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 湯崎 芳啓
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱
 重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 末田 穰
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱
 重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 ▲吉▼田 康之
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱
 重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 梶原 哲雄
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱
 重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 石橋 保博
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱
 重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 飯伏 順一
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱
 重工業株式会社広島研究所内